

마이크로 유기-무기 복합체가 포틀랜드
시멘트 수화에 미치는 영향 (I)
Montmorillonite-PVA 층간 화합물의 형성

김배연 · 김창은 · 최진호*
연세대학교 공과대학 요업공학과
* 서울대학교 자연대학 화학과
(1985년 5월 30일 접수)

Effect of Micro Organic-Inorganic
Complex on Hydration of Portland Cement (I)

Formation of Interlamella Complex between Montmorillonite and PVA

Bae-Yeon Kim, Chang-Eun Kim and Jin-Ho Choy*

Department of Ceramic Engineering, College of
Engineering, Yonsei University

* Department of Chemistry, College of Natural
Science, Seoul National University

(Received 30 May, 1985)

ABSTRACT

For studying the influence of addition of Polyvinyl alcohol (PVA)-montmorillonite complex on the hydration of Portland cement, the PVA-montmorillonite derivatives were prepared in advance and characterized systematically. PVA with the polymerization degree ranging from 500 to 2000 have been intercalated into the lamellar structure of hydrated montmorillonites, which were fractionated under $2\mu\text{m}$ by Stoke's rule. In all cases, the constant basal spacing of $\sim 20\text{\AA}$ was determined, whatever the molecular weight of PVA used. And the carbon chain orientation of PVA in the interfoliar space has been deduced to be parallel with bilayer structure.

I. 서 론

Intercalation 화학은 재료 과학 분야중 연구건망이 밝은 영역일뿐만 아니라 응용면에서도 용도벨트 개발이 기대되는 분야라고 생각된다¹⁾. 특히 시멘트 분야에서는 1966년에 W. Dosch²⁾가 클링커 광물인 C_3A 의 층간 수화물인 C_4AH_5 의 육각 판상 결정의 층간에 ethylene glycol, alcohol 등의 여러가지 극성 또는 비극성 유기 화합물을 intercalation 시킨 연구를 발표하였다.

C_4AH_5 의 이러한 거동은 鈴江 重俊³⁾ 등이 발표한 C_3A 이상 흡착을 설명할 수 있는 하나의 증거가 될 수도

있을 것이다. 이러한 C_3A 층간수화물은 팽윤성을 갖고 있는 montmorillonite와 구조적, 화학적으로 매우 유사하다.

뿐만 아니라 수화된 시멘트에 있어 H_2O -흡탈착 등온선의 hysteresis와 그때 수반되는 fractional length change curve의 hysteresis를 C-S-H 층간에 H_2O 가 intercalation 되었기 때문에 일어나는 현상일 것이라고 보고되었다⁴⁾.

층상 구조 유기-무기 복합체 중에서도 host를 접토로 하는 것에 대하여서는 이미 오래전부터 알려져 왔으며 특히 1955년 W. Emerson⁵⁾이 2:1 type의 층상

구조를 갖는 montmorillonite와 고분자외의 층간 복합체에 대한 가능성을 제시한 이래로 여러가지 복합체에 대한 연구가 발표되었다. Montmorillonite와 PVA(Polyvinyl Alcohol)의 층간 복합체에 대하여서는 1963년 Greenland⁶⁾와 井本三郎⁷⁾에 의하여 각각 보고된 바 있으나 intercalation 기구 및 층간유기물의 배향이 체계적으로 연구된 바는 없다.

본 연구에서는 국내 영일 지역에서 풍부히 산출되는 bentonite를 정제하여 일은 montmorillonite의 층간에 PVA의 분자량을 변화시키면서 흡착 반응시켜 층간 복합체를 합성한 후 PVA, montmorillonite 및 그 복합체를 시멘트에 첨가함으로써 시멘트에 우수한 성능을 부여하고 아올리 시멘트 첨가제가 시멘트 구성 클링커 광물의 수화 반응, 유동학적 특성, 강도 등에 미치는 영향 등을 관찰하고자 한다.

특히 polymer 함침 cement concrete의 개발에 있어서 고가의 polymer에 대체될 수 있는 무기물분 개발하는 방안이 될 수도 있을 것이다.

II. 실험

(1) 출발 물질

실험에 사용한 PVA는, 중합도(polymerization degree)가 500, 1000, 2000인 것은 Hayashi사 제련의 특급시약이었으며 중합도가 1500인 것은 시약급, Gunsei 사제품이었다. PVA는 약 70°C의 물에 일정량을 가하여 서서히 교반하면서 완전히 용해시킨 다음 물을 첨가하여 일정한 부피가 되게 함으로써 원하는 농도의 수용액을 제조하였다.

Montmorillonite는 동해 백토 연일 11호를 Stoke's law에 따라 2 μm e. s. d. 이하의 크기로 수비하여 얻었다. 이때 점토의 비중은 pycnometric method로 측정된 2.08을 썼으며 수비시 점토와 물의 비는 가급적 작게 하였다. 그리고 해교제가 점토에, 또는 해교제가 물성에 미치는 영향을 고려하여 해교를 위한 목적으로 화학적인 첨가제를 사용하지 않고 초음파 진동기로 10분 이상 처리하여 해교시켰다. 이러한 방법들은 2 μm e. s. d. 보다 작은 입자를 얻기 위한 것으로서 정제하는 데 있어서 수율은 낮아졌으나 그밖의 영향은 없었다.

(2) 실험 방법

PVA와 montmorillonite 복합체는 Greenland⁶⁾가 제시한 최적 조건인, PVA의 농도가 중합도에 따라 0.5~1.0 w/o 인 수용액에 montmorillonite를 0.5 w/o 만큼 첨가하여 30°C 항온에서 점토 입자의 침강이 일어나지 않을 정도의 저속으로 교반하면서 방치하였으며 분

말 X-선 회절 분석에 의해 intercalation 반응이 정량적으로 이루어졌는가를 monitor 하였다.

Montmorillonite와 복합체를 형성한 PVA의 흡착량은 1000°C에서 2시간 강열하여 측정하였는데 이때 반응시키지 않은 montmorillonite를 같은 조건으로 처리하여 보정함으로써 비교적 정확한 값을 얻을 수 있었다.

반응이 끝난 복합체는 원심분리기로 분리한 뒤 건조되지 않게 보관하여 사용했다.

Montmorillonite와 복합체의 무게는 65°C 항온에서 건조시킨 것을 기준으로 하여 사용했으며 X-선 회절 분석을 하기 위한 시편은 Muga⁸⁾, Reynolds⁹⁾ 등이 제시한 방법을 이용하여 입자들을 충분히 배향시킨 film 형태로 만들어 사용했다.

X-Ray diffractometer는 Rigaku 사 제품으로, Cu Kα radiation을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1의 (1)은 실험에 사용된 동해 백토 연일 11호의 X-선 회절 pattern이다. 이것의 주 구성광물은 Ca-Zeolite 계의 Clenoptilolite였으며 montmorillonite의 특성 peak는 관찰되지 않았다.

이에 비해 원광을 Stoke's law에 따라 2 μm e. s. d. 이하로 수비 경제한 뒤 일경 방향으로 배향시킨 다음 65°C에서 건조시킨 시편의 X-선 회절 pattern이 Fig. 1의 (2)이다. 이렇게 수비 경제한 샘플은 X-선 회절 분석만으로는 정확히 동정하기가 힘들지만 Wentworth scale을 따라 4 μm 정도 이하의 입자를 검토로 분류하는 지질학이나 2 μm를 점토 입자의 크기 한계로 취급하는

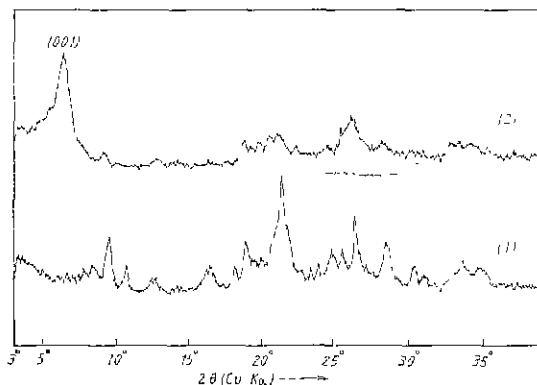


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (1) bentonite raw material (Ca-zeolite predominant) and (2) purified bentonite (montmorillonite predominant)

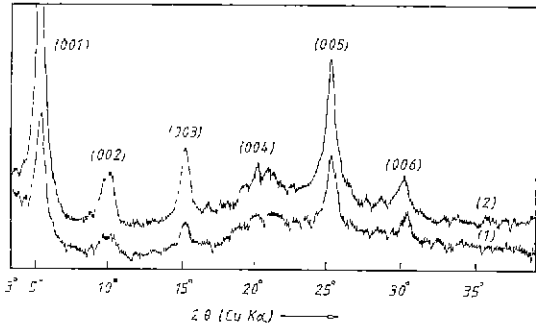


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (1) montmorillonite + 50°C ethylene glycol and (2) montmorillonite + 120°C ethylene glycol

도양학, 그리고 비점토질 광물은 1~2 μm 이하의 크기로 존재하는 경우가 드문 점¹⁰⁾으로 미루어 볼 때 점토의 일종일 것이라는 것을 추측할 수는 있었다. 이때 특성 peak 는 11.7 Å 의 d value 를 갖고 있었다.

Fig. 2 는 판상으로 배향시킨 시편을 50°C, 120°C 의 ethylene glycol (CH₂OH·CH₂OH) 에 투명해질 때까지 적신 다음⁹⁾ 찍은 X-선 회절 pattern 이다. 이렇게 ethylene glycol 처리를 한 시편의 basal spacing 은 16.9 Å 으로, 약 5.2 Å 팽창됨을 확인함으로써 동해 백토 연일 11 호 중에 팽윤성이 있는 montmorillonite 가 존재함을 알 수 있었다.

이 때의 basal spacing 16.9 Å 은 Reynolds⁹⁾ 등이 밝힌 바와 같이 montmorillonite 층의 양면에 ethylene glycol 이 수평으로 한 층씩 배향되어 있음을 의미한다. 그리고 수비 경제한 시편을 120°C 에서 ethylene glycol 을 intercalation 시키면 peak 의 강도가 증가하는 것으로 미루어 보아 intercalation 반응이 homogeneous 하게 일어난다. Fig. 2 의 (1) 과 (2) 에서 알 수 있다.

Fig. 3 은 PVA 와 montmorillonite 의 복합체가 형성

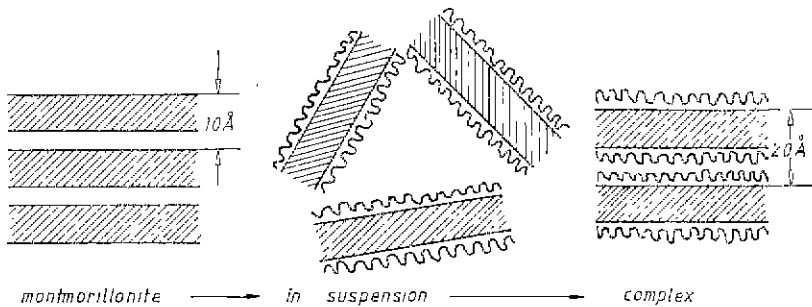


Fig. 3. Formation model of PVA-montmorillonite complex¹¹⁾

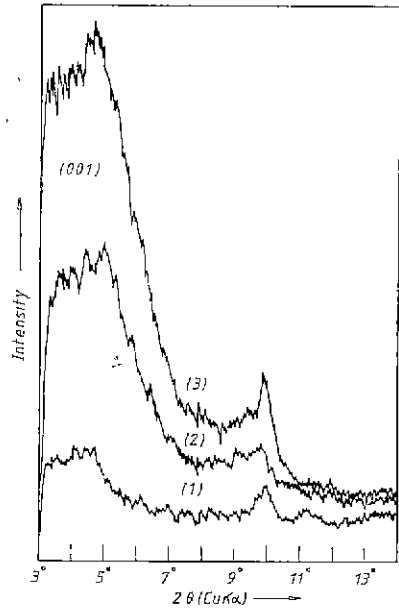


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PVA-1500-montmorillonite, (1) reacted for 10 hours, (2) 24 hours and (3) 76 hours

되는 과정을 모델로써 나타낼 것이다. 즉 10 Å 이내의 basal spacing 을 갖는 montmorillonite 가 H₂O 내에서 각각의 sheet 로 분리되어 PVA 를 흡착하고, 건조시키면 20 Å 이상의 basal spacing 을 갖는 aggregate 들 형성하고 있다¹¹⁾.

Fig. 4 는 suspension 상태로 반응시킨, 시간에 따른 X-선 (001) peak 강도의 변화이다. 여기에서 반응이 진행됨을 (001) peak 강도의 증가로부터 알 수 있으며, 중합도 1500 인 PVA 의 경우에는 반응 시간이 길어짐에 따라 (001) peak 강도가 서서히 증가하여 3 일 후 maximum 에 달하여 더 이상 반응시키더라도 peak 강도의 변화가 관찰되지 않았다.



Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PVA intercalated montmorillonite, (1) PVA 500, (2) PVA 1000 and (3) PVA 2000, reacted for 76 hours

Fig. 5는 PVA의 중합도에 따른 X-선 회절 pattern으로 중합도에 따른 basal spacing의 차이는 없었다. 이것은 Brindley¹²⁾가 primary monohydric alcohol과 같이 짧은 chain length를 갖는 것을 intercalation시켜 얻은 결과와는 달리 PVA가 high polymer로, 탄소 사슬 길이가 중합도 500의 경우 1.25 μm , 2000인 경우 5 μm 정도이므로 e. s. d가 2 μm 이하인 montmorillonite보다 오히려 더 크거나 거의 같다고 할 수 있다. 이로 인해 PVA가 montmorillonite 층간에서 수직으로 배향되지를 못하고 montmorillonite 판상 결정의 a·b 평면에 평행하게 배향되어 흡착한 것으로 설명될 수 있다. 이때 PVA 흡착층의 두께는 PVA 단분자층의 두께와 같은 약 5 Å 정도 (maximum Van der Waals diameter)인데, Fig. 3에서와 같이 약 10 Å 두께를 갖는 montmorillonite 층의 양면에 각각 단층으로 흡착되어 basal spacing이 20 Å 이상으로 나타나며 X-선 회절 pattern에서 2θ , 15° 이상인 범위에서는 어떤 특성 peak도 발견되지 않았다. 따라서 PVA 탄소 사슬과 silicate sheet 간의 Van der Waals 결합이 montmorillonite-PVA 복합체의 결정구조를 안정화시켜주는 중요한 인자라고 생각된다.

Fig. 6은 이렇게 montmorillonite에 흡착된 PVA의

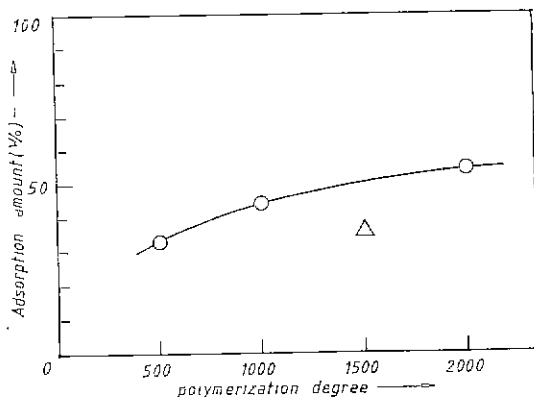


Fig. 6 Amount of adsorbed PVA with polymerization degree, reacted for 76 hours. (○: Hayashi, △: Gunsei)

양을 측정할 것이다. 여기서 흡착량은 단위 무게에 흡착된 PVA의 양을 측정된 것으로, 흡착량을 단위 무게에 흡착된 PVA 양의 백분율로 나타내었다. 이것은 Greenland⁶⁾나 井木三郎⁷⁾이 발표한 바와 같이 PVA의 중합도가 커짐에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있지만 흡착된 절대량은 전반적으로 낮은 값을 나타냈다. 이는 화학 분석이나 점도 측정으로 구한 앞의 연구^{6,7)}와 측정 방법에 있어서의 차이, 혹은 사용한 montmorillonite의 팽윤성 및 Na 이온으로 층간 양이온을 교환한 montmorillonite를 이용한 결과와는 흡착된 절대량으로 비교할 수 없기 때문이라고 생각된다. 특히 산화 환원 방법에 의한 중화적정법⁶⁾은 PVA 수용액의 농도가 반응 후에 매우 낮아지며, PVA 수용액의 농도와 점도와의 관계를 이용한 방법⁷⁾으로써는 극히 미세한 입자로 구성되어 있는 montmorillonite를 PVA 수용액으로부터 완전히 분리하기가 힘들므로 두가지 방법 모두 절대값이라고는 할 수 없을 것이다. 그렇지만 이 실험에서 측정된 PVA의 흡착량은 montmorillonite의 sheet 양면에 PVA가 단분자층으로 피복하는데 있어서 그 초과하는 양은 결코 아니다. 본 실험에서 미반응시킨 montmorillonite를 같은 조건으로 강열시킨 뒤 이때의 강열 감량을 기준으로 하여 강열되지 않은 montmorillonite의 무게를 산출한 뒤 흡착된 PVA의 양을 계산하였다.

이때, 순도가 낮은 Gunsei사 제품으로 사용한 중합도 1500인 PVA는 Hayashi사 제품에 비해 흡착량의 차이가 컸으며 시멘트에 첨가했을 때 물성에 미치는 영향도 예상한 값에서 큰 편차를 나타내었다.

IV. 결 론

이상과 같은 실험의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

montmorillonite 는 PVA 수용액 중에서 PVA 들 층간 공간에 흡착함으로써 20 Å 이상의 격자 팽창을 수반하며 고분자 탄소 사슬 back-bone 이 silicate sheet 평면에 평행하게 거의 탄분자층의 배향을 함을 알 수 있었다. 층간 결합은 montmorillonite 의 hydroxyl group 과 PVA 의 -OH group 간의 수소가교 결합과, PVA 탄소사슬과 sheet 간의 Van der Waals 상호 작용에 기인된 것으로 생각되며 배향에 있어서는 후자가 크게 작용한 것으로 설명할 수 있다.

REFERENCE

1. 최진호, "총질 : 층상구조 무기 화합물에 의한 이온성 및 비이온성 유기물의 흡착", *요업학회지*, **20**(3), 260~265(1983).
2. W. Dosch, "Interlamellar Reactions of Tetracalcium Aluminate Hydrates with Water and Organic Compounds", *Proc. 15th, Nat. Conf. on Clay and Clay Mine.*, 273~292 (1966)
3. 鈴江重俊, 岡田英三郎, 服部建一, "高性能感水剤のセメントへの吸着挙動", *セメント*, **35**, 202~205 (1981)
4. G. C. Bye, "Portland Cement-Composition, Pro-

- duction and Properties", Pergamon Press, 1st ed., 127~120 (1983)
5. W. W. Emerson, "Complex Formation between Montmorillonite and High Polymers", *Nature*, **176**, 461(1955)
6. D. J. Greenland, "Adsorption of Polyvinyl Alcohols by Montmorillonite.", *J. Coll. Sci.*, **18**, 647~664 (1963)
7. 井本三郎, "ポリビニールアルコールと粘土鉱物の反応", *化学と工業*, **16**(4), 442~450 (1963)
8. N. Murgan, F. W. Gessen, "Studies in Fractionated Montmorillonite Suspensions", *Proc. 11th Nat. Conf on Clay and Clay Minerals(Canada)*, 282~294 (1962)
9. R. C. Reynolds, "An X-Ray Study of an Ethylene Glycol Montmorillonite Complex", *Ame. Miner.*, **50**, 990~1001(1965)
10. R. E. Grim, "Clay Mineralogy", *International Series in the Earth and Planetary Science*, 2nd ed., New York, 4~6(1965)
11. 久保輝一郎, 内田清, "層狀無機化合物と有機化合物との相互作用", *工業化学雑誌*, **73**, 16~24(1970)
12. G. W. Brindley, S. Ray, "Complex of Ca-Montmorillonite with Primary Monohydric Alcohols (Clay-Organic Studies-Ⅷ)", *Ame. Miner.*, **49**, 106~115(1964)